

Загальні питання технологій збагачення

7. Smani, M.S., *et.al.* Beneficiation of Sedimentary Moroccan Phosphate Ores. AIME Transactions, 258. 1975. – P. 168-182.

8. Кирнарский А.С. Принцип однофункциональности при обогащении полезных ископаемых// Збагачення корисних копалин: Наук.-техн. зб. – 2008. – Вип. 35(76). – С. 33-43.

© Кирнарский А.С., 2018

Надійшла до редколегії 04.09.2018 р.

Рекомендовано до публікації д.т.н. П.І. Піловим

УДК 621.793

В.П. КРАВЧЕНКО, канд. техн. наук, **Е.В. ТАРАНИНА**,

В.Ф. ГАНКЕВИЧ, канд. техн. наук

(Украина, Днепр, Государственное ВУЗ Национальный технический университет «Днепропетровская политехника»)

НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ РАЗВИТИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА РАФИНИРОВАННОЙ МЕДИ ИЗ ВТОРСЫРЬЯ

Введение. В цветной металлургии в зависимости от применяемой технологии и состава получающихся металлов различают черновые – загрязненные примесями и рафинированные металлы – очищенные от примесей. Так как вредные примеси ухудшают характерные для данного металла свойства (электропроводность, пластичность, коррозионную стойкость и т.п.), черновые металлы обязательно подвергают очистке от примесей – рафинированию. Ценные спутники – благородные металлы, селен, галлий, индий, висмут и др. – необходимо попутно извлекать. Чем выше в исходном сырье, например, в сульфидных рудах (медных концентратах) содержание благородных металлов, тем ниже будет себестоимость электролитной меди. Поэтому производство меди из вторичного сырья в сравнении с производством меди из рудного сырья является менее рентабельным из-за очень низкого содержания или вообще отсутствия благородных металлов. Все возрастающий спрос на медь в мире на 40% удовлетворяется производством меди из вторичного сырья.

Поэтому при производстве меди из вторичного сырья возникают задачи, связанные с повышением производительности, применением энергосберегающих технологий и охраной окружающей среды [1, 2], которые не могут быть решены только за счет увеличения тоннажа металлургического оборудования. Необходимы разработка и внедрение на практике технологий глубокого рафинирования расплава меди с дальнейшим использованием ее в жидком состоянии, что позволит уменьшить объемы черновой меди, поступающей на электролитическое рафинирование согласно традиционной схеме получения рафинированной меди.

Цель работы. Разработка эффективного способа рафинирования расплава меди, который позволит значительно повысить степень рафинирования и снизить энергозатраты.

Основная часть. Анализ традиционного способа

Согласно традиционной схеме производства меди (рис. 1) после операции огневого рафинирования следует стадия электролитического рафинирования меди в водном растворе.

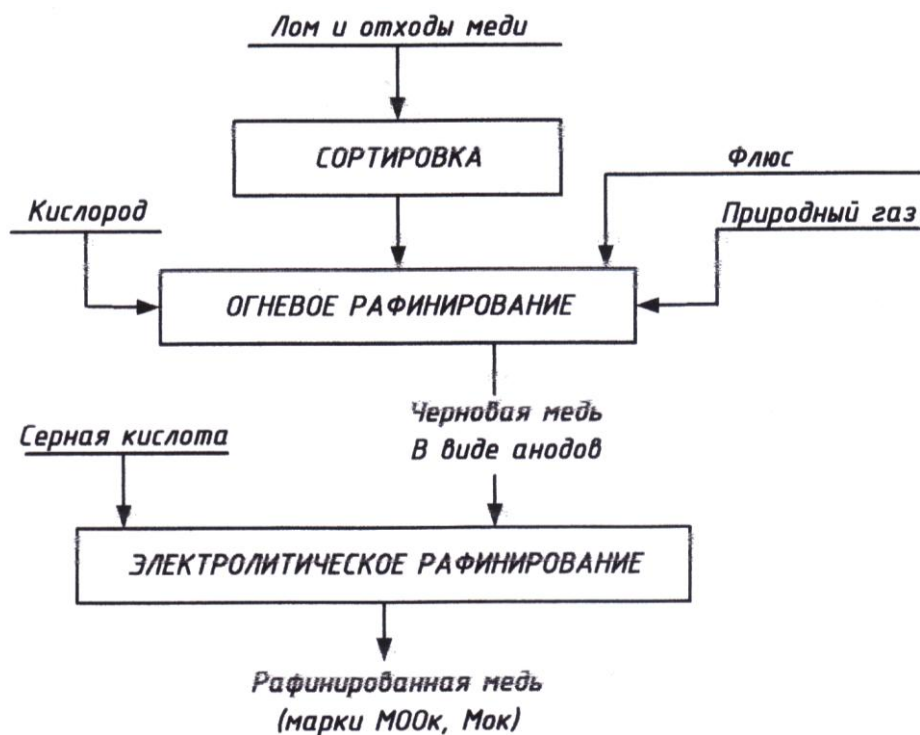


Рис. 1. Схема производства рафинированной меди из вторсырья по стандартной технологии

На этой стадии рафинирования меди решаются две задачи:

- получение меди высокой чистоты, отвечающей требованиям большинства потребителей;
- извлечение попутно с рафинированием меди благородных и других ценных компонентов (селена, теллура, никеля, висмута и др.), которых, как отмечалось выше, во вторичном медном сырье очень низкое содержание или полное отсутствие.

Для осуществления электролитического рафинирования меди аноды, отлитые после огневого рафинирования, помещают в электролизные ванны, заполненные сернокислым электролитом, и через эту систему пропускают постоянный ток. Электролит – водный раствор сульфата меди (160...200 г/л) и серной кислоты (135...200 г/л) с примесями и коллоидными добавками, расход которых составляет 50...60 г на одну тонну меди [3], которые вводятся для улучшения качества (структуры) катодных осадков.

Механізм електролітичного рафінування включає наступні стадії:

- 1) електрохімічне розчинення міді на аноді з отриманням електронів і утворенням катіона: $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;
- 2) перенос катіона через шар електроліту до поверхні катоду;
- 3) електрохімічне відновлення катіона міді на катоді: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$;
- 4) введення утвореного атома міді в кристалічну ґратку катоду (рост катодного осаду).

Розчинення анода триває 20...30 днів, катоди вивантажують через 6...12 днів. Вивантажені катоди (60...140 кг) після ретельного промивання направляють споживачу або переплавляють в слитки. Удельний витрат електроенергії при електролітичному рафінуванні становить 230-350 кВт·ч на 1 тону міді.

В процесі електролізу електроліт забруднюється домішками і збагачується міддю. Для регенерації електроліту і його обеднення (виділення з нього Cu також шляхом електролізу) додатково витрачається значуща кількість електроенергії, при цьому може утворюватися дуже отруйний газ – мышьяковистий водень (AsH_3) [3].

Електролітичне рафінування – це складний і енергозатратний процес. Крім цього недоліком процесу є утворення кислих стічних вод, які необхідно нейтралізувати або додатково переробляти.

Оптимізація електролітичного рафінування міді повинна бути направлена на зниження енерговитрат і зменшення утворення стічних вод. Ідеальним варіантом може бути технологічна схема одержання рафінованої міді без застосування електролітичного рафінування.

Альтернативний спосіб. Значущо підвищити якість виробленої міді можна методом прецизійного рафінування розплаву флюсами (рис. 2).

Технологія прецизійного рафінування розплаву, одержаного після огневого рафінування, включає виконуваними послідовно три стадії, які включають в себе операції поочередної завантажки флюсів на зеркало розплаву і реакційний період з наступним зняттям утворюючого шлаку [4-6]. Як флюсів застосовують гексаметафосфат натрію, карбонат кальцію і магнію.

Першу стадію виконують після окислювального періоду огневого рафінування і зняття шлаку з поверхні розплаву (рис. 2). Додають флюс – гексаметафосфат натрію, рівномірно розподіляючи його по поверхні розплаву. Додаток гексаметафосфату натрію сприяє зниженню активності продуктів реакції окислення шкідливих домішок і дозволяє в 2-3 рази збільшити ступінь видалення свинцю – до 77...82%, олова – до 75...80%, заліза – до 65...70% і сірки – до 46...50%.

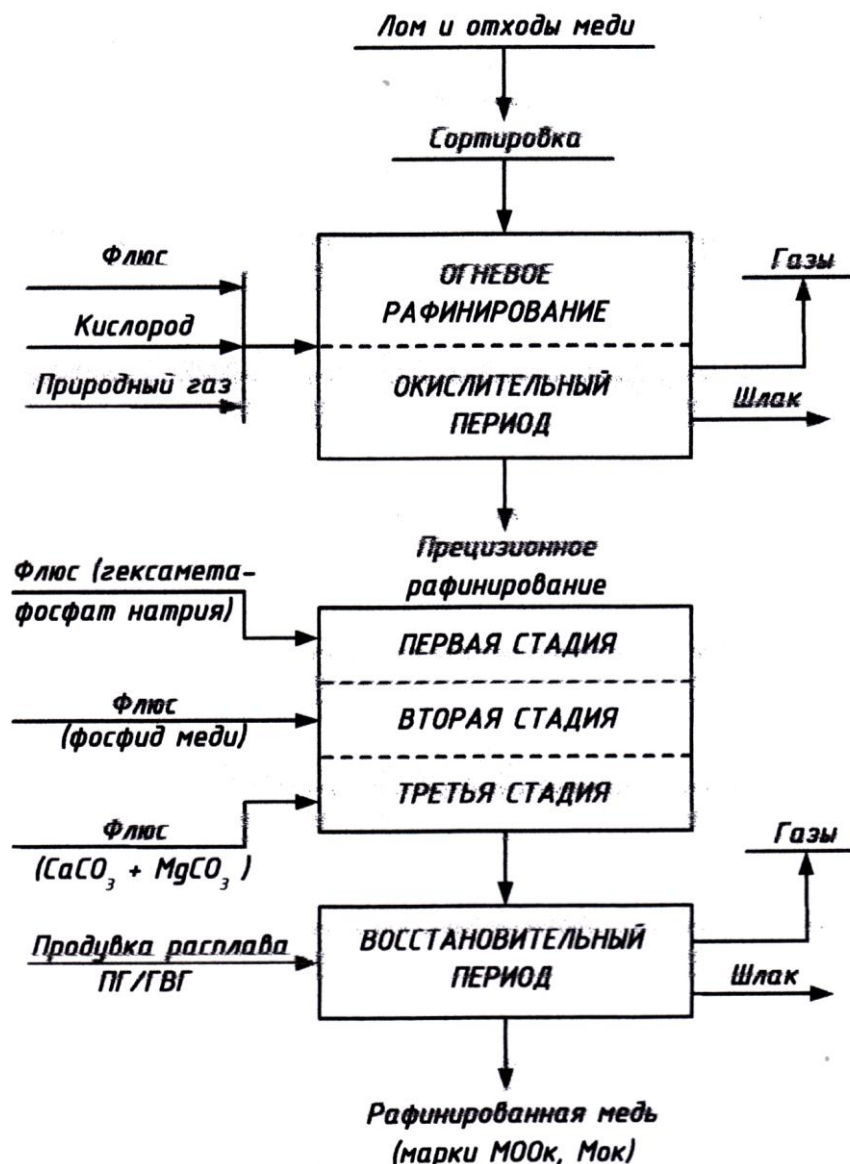


Рис. 2. Технологическая схема производства рафинированной меди из вторсырья

Вторая стадия прецизионного рафинирования расплава меди включает добавление флюса, в состав которого входит фосфид меди. Обработка расплава фосфидом меди позволяет сформировать кислый рафинировочный шлак на основе пентаоксида фосфора. В результате химического взаимодействия шлака с основными оксидами возрастает степень рафинирования расплава. На второй стадии рафинирования удаляется кадмий – на 90...100%, железо – на 94...98%, цинк – на 85...90%, свинец – на 80...85% и частично никель – на 40...45%.

На третьей стадии рафинирования расплав обрабатывают карбонатом кальция с целью создания основного рафинировочного шлака. Вступая во взаимодействие с кислыми оксидами, шлак увеличивает степень рафинирования от олова – 90...95%, сурьмы – 80...85%, мышьяка – 90...100% и серы – 60...65%.

При необходимости более глубокого рафинирования расплава меди от никеля осуществляется его обработка флюсом на основе карбоната магния. Степень удаления никеля в этом случае составляет 55...65%.

После выполнения операций прецизионного рафинирования расплава меди осуществляют его восстановление природным газом (ПГ) с целью снижения концентрации кислорода в меди. В результате проведенные операции прецизионного рафинирования расплава позволяют повысить степень рафинирования меди от цинка, железа, олова и свинца с 85...95% при рафинировании под первичным печным шлаком до 98...100%, а серы, сурьмы и никеля с 44...58 до 79...90%.

Примерный химический состав меди после операций прецизионного рафинирования в массовых долях элемента, %: свинец – 0.0033, железо – 0.0000, олово – 0.0028, кремний – 0.0000, сурьма – 0.0024, мышьяк – 0.0003, никель – 0.0110, цинк – 0.0004, висмут – 0.0003, фосфор – 0.0006, сера – 0.0007, хром – 0.0002, кислород – 0.0152, медь – 99.961.

С учетом растущих цен на природный газ на мировом рынке целесообразно вместо ПГ использовать ГВГ – горячие восстановительные газы, используя способ генерации ГВГ согласно источнику [7]. Этот способ включает двухстадийную газификацию топлива без доступа воздуха в плазмотермическом реакторе. На первой стадии топливо нагревают алотермическим методом (внешним источником в замкнутом объеме) до температуры 900-1100 °С, а на второй – осуществляют плазменный нагрев до температуры 1200 °С, при этом используется холодная плазма водяного пара. Этот способ позволяет расширить пригодную для получения ГВГ топливно-сырьевую базу за счет использования низкосортного угля, торфа и другой органики. Возможна полная замена ПГ на ГВГ в некоторых металлургических процессах. Этот способ позволяет получать ГВГ с различным содержанием его компонентов – СО и Н₂. Так как водород является более активным восстановителем, чем СО, возможно получать ГВГ с более высоким содержанием водородного компонента путем изменения соотношения подаваемых в реактор паругольной суспензии и холодной паровой плазмы.

Использование после прецизионного рафинирования меди для восстановления вместо природного газа восстановительных газов с повышенным содержанием водорода интенсифицирует процесс восстановления без затрат дополнительной энергии, необходимой для диссоциации природного газа в случае его использования.

Для интенсификации процесса прецизионного рафинирования расплава меди основной задачей является управляемая подача регулирующих веществ заданного состава в зону реакции и отвод продуктов реакции. При этом целесообразно обеспечивать перемешивание расплава меди с вводимыми реагентами (флюсами) с целью увеличения площади их контакта и уменьшения толщины пограничного слоя на межфазной границе.

Вывод. Приведенный альтернативный способ прецизионного рафинирова-

ния расплава меди свидетельствует о его высокой эффективности и технологической простоте. Дальнейшее усовершенствование способа и разработка других способов, возможно, позволит отказаться от энергозатратной операции электролитического рафинирования меди в водных растворах.

Список литературы

1. Кожанов В.А. Перспективы развития металлургии вторичных цветных металлов Украины / В.А. Кожанов, В.М. Чернобаев, В.А. Попов // Рынок вторичных металлов. – 2006. – №4/36. – С. 35-39.
2. Кожанов В.А. Состояние и совершенствование сырьевой базы для производства отливок из меди и ее сплавов/ В.А. Кожанов // Литье Украины. – 2006. – №1. – с. 6-13.
3. Уткин Н.И. Производство цветных металлов/ Н.И. Уткин // «Интернет Инжиниринг». М.: 2000. – 442 с.
4. Савенков Ю.Д. Исследование возможности глубокого огневого рафинирования лома и отходов меди / Ю.Д. Савенков, В.А. Шпаковский, В.А. Кожанов // Металл и литье Украины. – 2007. – №3. – С. 45-47.
5. Шпаковский В.А. Интенсификация процесса огневого рафинирования расплава меди / В.А. Шпаковский, В.Я. Иванченко, И.О. Ошеров, В.А. Кожанов // Металлы. – 2007. – №3. – С. 54-55.
6. Кожанов В.А. Термодинамические предпосылки прецизионного огневого рафинирования меди из лома и отходов/ В.А. Кожанов, Ю.Д. Савенков, В.А. Шпаковский// Металл и литье Украины. – 2007. – №8. – С. 34-37.
7. Пат. 118420 Украина, С22В5/00. Способ генерации восстановительных газов. / В.П. Кравченко [и др.]. Опубл. 10.08.2017. Бюл. №15.

© Кравченко В.П., Таранина Е.В., Ганкевич В.Ф., 2018

*Надійшла до редколегії 25.07.2018.
Рекомендовано до публікації д.т.н В.П. Надутим*

УДК 622.7

А.С. КИРНАРСКИЙ, д-р техн. наук
(Германия, фирма «Инжиниринг Доберсек ГмбХ»)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОБОГАЩЕНИЯ КАРБОНАТНОЙ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ

Основной целью инжинирингового проекта является разработка рентабельной технологии обогащения карбонатной железной руды одного из среднеазиатских месторождений для получения железорудного концентрата для цементной промышленности с содержанием триоксида железа Fe_2O_3 не менее 62%.

Анализ геологии месторождения показал, что в рудной толще есть балансовые и забалансовые руды. К первой категории минерального сырья относится